

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 69/00, C08K 3/00, 5/52 // (C08L 69/00, 69:00, 55:02, 27:18, 85:02)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07791 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04731 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 34 666.9 11. August 1997 (11.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT ABS-FORMMASSEN (57) Abstract The invention relates to flame-resistant thermoplastic moulding materials containing the following: a mixture of two aromatic polycarbonates, A.1 and A.2, with different solution viscosity; a vinyl(co)polymer made of one or at least two ethylenically unsaturated monomers; a graft polymer obtained by graft polymerization of at least two monomers chosen from the group comprising: chloroprene, butadiene-1,3, isoprene, styrol, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)-acrylic-acid ester with 1-18 C-atoms in the alcohol component. The inventive moulding materials also contain: a phosphorus compound; fluorinated polyolefin; and an inorganic compound with an average particle diameter of up to 200nm. (57) Zusammenfassung Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend ein Gemisch zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, Vinyl(co)polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren, Pfropfpolymerisat erhältlich durch Pfropfpolymerisation von wenigstens zwei Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente, Phosphorverbindung, fluoriertes Polyolefin und anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser bis zu 200 nm.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammwidrige Polycarbonat ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine hervorragende Spannungsrißbeständigkeit und Flammschutzverhalten aufweisen.

In EP-A 0 174 493 werden flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfropfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung beschrieben. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, aber bei hohen Verarbeitungstemperaturen können auf den Formkörpern Beeinträchtigungen der Oberflächenqualität auftreten. Außerdem zeigen Formkörper Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit.

In EP-A 0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist die Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Pfropfcopolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer einem Phosphat und Tetrafluorethylen-Polymere enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Bestandteil der Formmassen werden jedoch keine feinstteiligen anorganischen Verbindungen beschrieben.

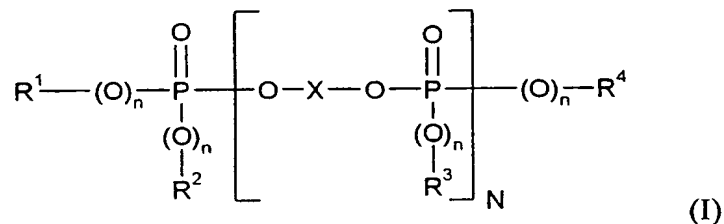
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die eine ausgezeichnete Spannungsrißbeständigkeit neben sehr guten Verarbeitungseigenschaften aufweisen, und die insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile geeignet sind.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Gemische von Polycarbonaten mit jeweils deutlich unterschiedlichen Lösungsviskositäten in Kombination mit feinstteiligen anorganischen Verbindungen Polycarbonat-ABS-Formmassen resultieren, die eine deutlich bessere Spannungsrißbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

- 10 A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei
- 15 1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
- 20 wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,
- B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile (Co)Polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 25 C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisate, erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 Monomeren ausgewählt aus der Gruppe von Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäueester
- 30 mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (I)



5

worin

10 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

15 N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

20 E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

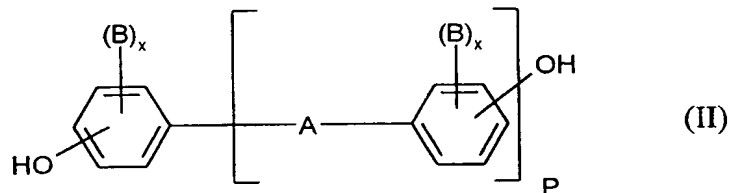
25 F. 0,01 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile A bis E feinstteilige anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, vorzugsweise kleiner gleich 150 nm, insbesondere kleiner gleich 100 nm.

Die Summe aller Gewichtsteile A + B + C + D + E+F ergibt 100.

Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammwidrigkeit, Spannungsrißbeständigkeit und sehr guten Verarbeitungseigenschaften insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstemperaturen und -Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



worin

15

A eine Einfachbindung C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, C₆-C₁₂-Arylen,

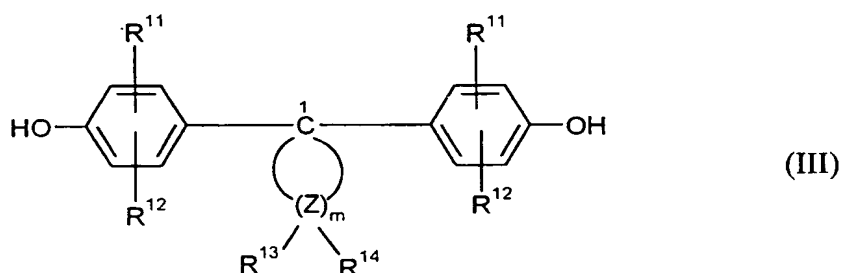
B Chlor, Brom,

20

x 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

25 oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III),



worin

5 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^{13} und R^{14} für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

15 und

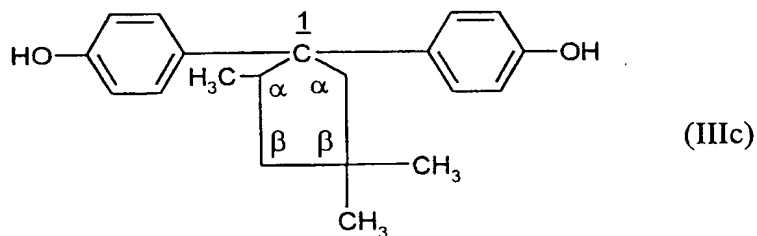
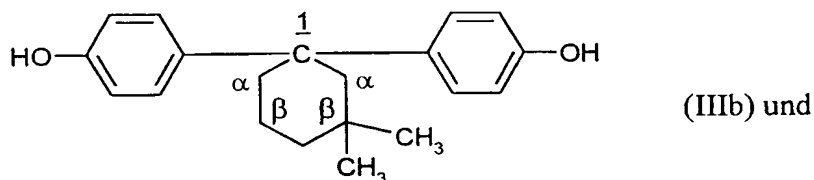
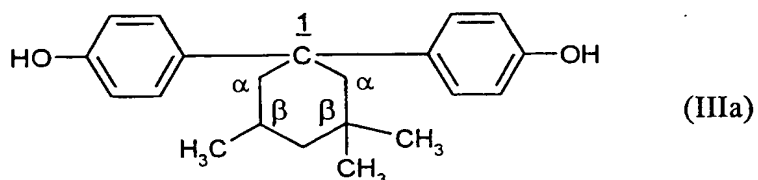
Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^{13} und R^{14} gleichzeitig Alkyl bedeuten.

20 Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25 Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest ($m = 4$ oder 5 in Formel (III)) wie beispielsweise die Diphenole der Formeln

5



10

wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexyn (Formel (IIIa)) besonders bevorzugt ist.

15 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, wie beispielsweise

20

Phloroglucin,

- 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,
1,3,4-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,
5 Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,
2,4-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,
10 Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,
Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und
1,4-Bis-((4',4'' dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.
- 15 Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure,
Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-
dihydroindol.
- Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die
20 Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-
Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können teilweise durch aroma-
tische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.
- 25 Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke
enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der
US-PS 3 821 325 beschrieben.
- 30 Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Kompo-
nente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur
Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and

Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

5

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyester-carbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäurehalogeniden, nach dem Phasengrenzflächen-verfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger.

10

Vorzugsweise haben die Polycarbonate A.1 und A.2 dieselben Strukturen, d.h. sie sind aus dergleichen Monomeren aufgebaut.

15

Besonders bevorzugt sind sowohl die Polycarbonate A.1 und A.2 als auch gegebenenfalls weiteres zugesetztes Polycarbonat A aus den selben Monomeren aufgebaut d.h. sie haben die gleiche chemische Struktur.

20 Ein weiteres Polycarbonat wird vorzugsweise bis zu einer Menge von 30 Gew.-% (bezogen auf die Menge aus A.1 und A.2) zugesetzt.

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Gewichtsanteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-% und 25 der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 90 bis 25 Gew.-%, insbesondere 90 bis 65 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungs-viskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und daß die Differenz der relativen Lösungs-viskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder 30 gleich 0,09 ist, d.h. relative Lösungsviskosität (A.2) minus relative Lösungsviskosität

(A.1) $\geq 0,06$, insbesondere $\geq 0,09$ ist. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von $0,5 \text{ g}/100 \text{ ml}$.

5 Ein oder beide Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch können ein recycliertes Polycarbonat sein. Unter recycliertem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufarbeitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

10 Komponente B

Das thermoplastische Polymer B umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole (z.B. halogen- und/oder alkylkern-

15 substituiert), Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und

20 kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten.

Bevorzugte Vinyl-(Co)Polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-Aryl-substituiertem Maleinimid (B.2).

25

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, der an Monomeren B.2 vorzugsweise 1 bis

30 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugte (Co)Polymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

5

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

10

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße (Co)Polymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

15

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

20

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

25

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff).

30

Komponente C

Die erfindungsgemäße Komponente C stellt Pffropfpolymerisate dar. Diese umfassen Pffropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen
5 aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thougened
10 Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C umfassen Pffropfpolymerisate aus:

15

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

20

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

25

C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

30

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C,

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepffropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Buta-

dien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (=US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pfropfreaktion von

α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaugflage C.1 auf.

β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pfropfgrundlage C.2,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

(Meth)-Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacryl-

säuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Die Pffropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β ,
5 Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der
Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie
Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester
und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfgrundlage β besteht aus reinem
Polybutadien.

10

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropf-
monomeren zur Pffropfgrundlage und ist dimensionslos.

15

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen
jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenzmessung
(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt
werden.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. auch Pffropfpolymerisate aus

τ . 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer
Glasübergangstemperatur $< -20^{\circ}\text{C}$ als Pffropfgrundlage C.2 und

25

δ . 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymeri-
sierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pffropfmonomere C.1.

30

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus
Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen
polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten poly-
merisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-,
Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise

Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

5 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

15 Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

20 Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfpfgrundlage τ .

25 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage τ zu beschränken.

30 Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage τ dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrund-

lage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit pfropf-
 5 aktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540
 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt
 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag,
 10 Stuttgart 1977).

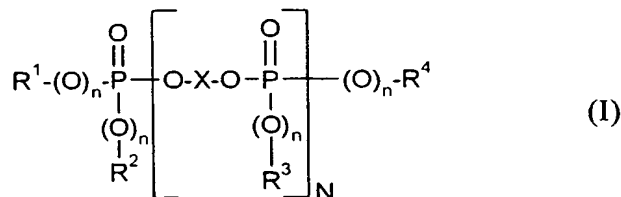
Die Pfropfpolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspen-
 sions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

15 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt voll-
 ständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter
 Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der
 Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

20

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel wenigstens eine
 organische Phosphorverbindung bzw. ein Gemisch organischer Phosphorver-
 25 bindungen der Formel (I).



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen und/oder Alkylgruppen (vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl) substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen gemäß Formel (II) ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivate.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N kann Werte von 0 bis 30 annehmen.

Bei Gemischen von Phosphorverbindungen kann N durchschnittliche Werte von 0 bis 30 annehmen, vorzugsweise einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6. In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere Phosphorverbindungen enthalten sein. Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

Phosphorverbindungen der Formel (I) sind vorzugsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder m-Phylen-bis(diphenyl)-phosphat.

Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (I) mit N-Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 sind besonders bevorzugt.

5 Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus dimeren und/oder oligomeren und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz
10 besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger
15 Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Komponente E

20 Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten
25 Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 .

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate.

30 Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. „Vinyl and Related Polymers“ von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; „Fluoropolymers“ von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York,

Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; ge-

eignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

5 Die wäßrige Emulsion des Pfropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

10 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pfropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

15 In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

20

Komponente F

25 Feinstteilige anorganische Verbindungen gemäß Komponente F bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems nach Mendelejew, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenigstens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Silicium.

30

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

5 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, drei-dimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwend-
10 bar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikeln mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit der Matrix zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile organische Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, vorzugsweise
15 kleiner gleich 150 nm, insbesondere von 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

20 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Solen oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

25 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln oder in Thermoplaste A die Co-
30 fällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersion, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von Verbindungen der Formel (I) verschiedene Flammenschutzmittel in einer Menge bis zu 20 Gew.-Teilen enthalten. Bevorzugt sind synergistisch wirkende Flammenschutzmittel. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen
10 wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze oder Siloxanverbindungen genannt. Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von den anorganischen Verbindungen F abweichende anorganische Substanzen enthalten wie beispielsweise anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxid,
15 Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybdän-oxid, Ammonium-molybdat, Zink-borat, Ammonium-borat und Zinnoxid.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten,
20 Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,
25 wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.
30

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an das Fließverhalten und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**5 **A**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5g/100 ml.

10 **A.1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,284, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

15 **A.2**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,200, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

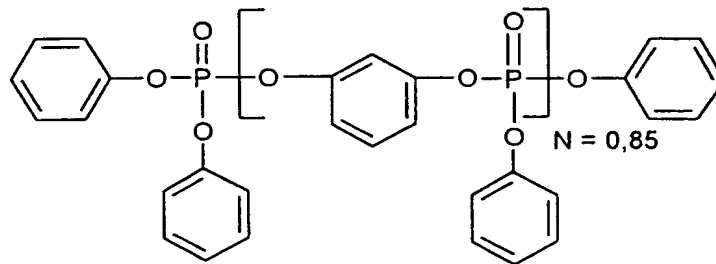
20 **Komponente B**

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

25 **Komponente C**

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4\mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

30

Komponente D5 **Komponente E**

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4µm.

15

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25

Komponente F

Als feinstteilige anorganische Verbindung wird Pural 200, ein Aluminiumoxid-hydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), eingesetzt. Die mittlere
5 Teilchengröße des Produktes beträgt ca. 50 nm.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F erfolgt auf einem 3 l-Innenknetzer. Die Form-
10 körper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an
Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

15 Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß
DIN 53 460.

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³,
Massetemperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus
20 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden
mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bei Zimmertemperatur im
Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung ϵ_x beträgt 0,2 bis 2,4 %. Das
Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Anhängigkeit der
Vordehnung beurteilt.

25 Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in
der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Formmassen eine sehr gute
30 Eigenschaftskombination der mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine uner-
wartete Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit sowie eine gute Flamm-

- 26 -

widrigkeit im Vergleich zu den Formmassen, welche keine feinstteiligen anorganischen Pulver (Komponente F) enthalten.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2	3
	Vergleich	Vergleich	erfindungsgemäß
Komponenten			
[Gew.-Teile]			
A	79	-	-
A1	-	49	49
A2	-	30	30
B	5	5	5
C	5	5	5
D	5,5	5,5	5,5
E	3	3	3
F	-	-	1,0
Entformungsmittel	0,5	0,5	0,5
η_{rel}	1.252	1.252	1.252
Eigenschaften:			
Vicat/B ₁₂₀ [°C]	114	115	115
Kerbschlagzähigkeit:			
[kJ/m ²]	44	46	46
ESC-screening			
5 min/ 1,0 %			BR 5:00
ESC-screening			
5 min/ 0,8 %		BR 5:00	KR+OR
ESC-screening			
5 min/ 0,6 %	BR 3:14	KR+OR	
ESC-screening			
5 min/ 0,4 %	KR		
MVR 240°C/5 kg	16,0	16,4	16,6
ml/10 min			
Brand			
UL 94 V (1,6 mm)	V-2	nb*	V-0

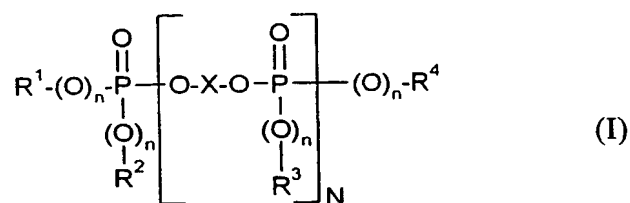
*nb = nicht bestanden

Patentansprüche

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei
1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
- 10 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
- 15 wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,
- B. 0 bis 50 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerisat aus einem oder wenigstens
- 20 zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat erhältlich durch Pfropfpolymerisation von wenigstens zwei Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen,
- 25 Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



5

worin

10

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 0 bis 30 und

15

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin

20

F. 0,01 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile aus A) bis E) feinstteilige anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm,

25

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) N einen Wert von 0,3 bis 20 besitzt.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, wobei Komponente B ein (Co)Polymer von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
4. Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 3, wobei in Formel (I) R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkyl, ein jeweils gegebenenfalls mit Halogen- und/oder Alkylgruppen substituiertes Phenyl, Naphtyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, bedeutet und X sich von Diphenolen, ausgewählt aus Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.
5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Phosphorverbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid, Trikresylphosphinoxid und/oder m-Phenyl-bis(diphenyl)phosphat.
6. Formmassen nach Anspruch 1, wobei als fluorierte Polyolefine E, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und/oder Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate eingesetzt werden.
7. Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend als Komponente F Verbindungen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff oder Silicium.

8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, worin Komponente F ausgewählt ist aus TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Zinkborat, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide und/oder Silikate.
- 5 9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, worin der mittlere Teilchendurchmesser der Komponente F kleiner gleich 150 nm beträgt.
- 10 10. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse wenigstens eines weiteren von Komponente D verschiedenen Flammenschutzmittels enthalten.
- 15 11. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend 10 bis 90 Gew.Teile der Komponente A), gegebenenfalls 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente B), 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente C) und 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D) 0,1 bis 1 Gew.-Teile E) und 0,1 bis 10 Gew.-Teile F).
- 20 12. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend als Pfropfgrundlage C.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk.
- 25 13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
14. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Formkörpern.
- 30 15. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche. 1 bis 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L69/00 C08K3/00 C08K5/52 //(C08L69/00,69:00,55:02,
27:18,85:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 166 606 A (REINKING ET AL.) 19 January 1965 see claims 1-6	1
A	EP 0 390 064 A (TEIJIN CHEMICALS, LTD) 3 October 1990 see claims 1-4	1
A	EP 0 783 019 A (BAYER AG) 9 July 1997 see page 5, line 5 - page 7, line 28; claims 1,6,7	1,7-9
A	EP 0 769 526 A (BAYER AG) 23 April 1997 see claims 1-7	1-6, 10-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1998

Date of mailing of the international search report

29/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In .tional Application No

PCT/EP 98/04731

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3166606	A	19-01-1965	NONE	
EP 390064	A	03-10-1990	JP 1891205 C	07-12-1994
			JP 2251561 A	09-10-1990
			JP 6019007 B	16-03-1994
			DE 69022869 D	16-11-1995
			DE 69022869 T	11-04-1996
			US 5045582 A	03-09-1991
EP 783019	A	09-07-1997	DE 19545289 A	12-06-1997
EP 769526	A	23-04-1997	DE 19538892 A	24-04-1997
			JP 9124920 A	13-05-1997
			US 5750602 A	12-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04731

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L69/00 C08K3/00 C08K5/52 //(C08L69/00,69:00,55:02,27:18,85:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 166 606 A (REINKING ET AL.) 19. Januar 1965 siehe Ansprüche 1-6 ----	1
A	EP 0 390 064 A (TEIJIN CHEMICALS, LTD) 3. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-4 ----	1
A	EP 0 783 019 A (BAYER AG) 9. Juli 1997 siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 28; Ansprüche 1,6,7 ----	1,7-9
A	EP 0 769 526 A (BAYER AG) 23. April 1997 siehe Ansprüche 1-7 -----	1-6, 10-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3166606	A	19-01-1965	KEINE		

EP 390064	A	03-10-1990	JP	1891205 C	07-12-1994
			JP	2251561 A	09-10-1990
			JP	6019007 B	16-03-1994
			DE	69022869 D	16-11-1995
			DE	69022869 T	11-04-1996
			US	5045582 A	03-09-1991

EP 783019	A	09-07-1997	DE	19545289 A	12-06-1997

EP 769526	A	23-04-1997	DE	19538892 A	24-04-1997
			JP	9124920 A	13-05-1997
			US	5750602 A	12-05-1998
